



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I544096 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：102100537

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 08 日

(51)Int. Cl. : C22C9/05 (2006.01)

C23C14/34 (2006.01)

(30)優先權：2012/01/23 日本

JP2012-011235

(71)申請人：J X 日鑛日石金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING &amp; METALS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：長田健一 NAGATA, KENICHI (JP)；大月富男 OTSUKI, TOMIO (JP)；岡部岳夫 OKABE, TAKEO (JP)；牧野修仁 MAKINO, NOBUHITO (JP)；福島篤志 FUKUSHIMA, ATSUSHI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 200821401A

TW 201026869A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

高純度銅錳合金濺鍍靶

(57)摘要

一種高純度銅錳合金濺鍍靶，其含有 0.05~20wt%之 Mn，不計添加元素，剩餘部分為 Cu 及不可避免之雜質，其特徵在於：該靶含有 P：0.001~0.06wtppm 及 S：0.005~5wtppm，且進一步含有 Ca 與 Si，P、S、Ca、Si 之合計量為 0.01~20wtppm。如上所述，藉由在銅中含有適量之 Mn 元素與 Ca、P、Si、S，可改善於製作靶時所必須之切削性，使靶之製作(加工性)變得容易，並改善靶表面之平滑性，且抑制濺鍍時之顆粒的產生。特別是可提供一種有用於用以提高發展微細化、高積體化之半導體製品之良率或信賴性的高純度銅錳合金濺鍍靶。

**公告本****發明摘要**

※ 申請案號：102100537

※ 申請日：102-01-08

※IPC 分類：

C22C 9/05 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

**【發明名稱】(中文/英文)**

高純度銅錳合金濺鍍靶

**【中文】**

一種高純度銅錳合金濺鍍靶，其含有 0.05~20wt% 之 Mn，不計添加元素，剩餘部分為 Cu 及不可避免之雜質，其特徵在於：該靶含有 P：0.001~0.06wtppm 及 S：0.005~5wtppm，且進一步含有 Ca 與 Si，P、S、Ca、Si 之合計量為 0.01~20wtppm。如上所述，藉由在銅中含有適量之 Mn 元素與 Ca、P、Si、S，可改善於製作靶時所必須之切削性，使靶之製作（加工性）變得容易，並改善靶表面之平滑性，且抑制濺鍍時之顆粒的產生。特別是可提供一種有用於用以提高發展微細化、高積體化之半導體製品之良率或信賴性的高純度銅錳合金濺鍍靶。

**【英文】**

無

**【代表圖】**

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

高純度銅錳合金濺鍍靶

## 【技術領域】

【0001】 本發明提供一種靶材之切削性優異的高純度銅錳合金濺鍍靶，特別係關於一種有用於用以形成半導體用銅合金配線、具備適宜的自我擴散抑制功能、可有效地防止活性銅之擴散所造成的配線周圍之污染的高純度銅錳合金濺鍍靶。

## 【先前技術】

【0002】 於先前，使用 Al 合金（比電阻為  $3.0 \mu \Omega \cdot \text{cm}$  左右）作為半導體元件之配線材料，但隨著配線之微細化，電阻更低之銅配線（比電阻為  $2.0 \mu \Omega \cdot \text{cm}$  左右）被實用化。作為銅配線之形成製程，一般進行下述製程：於配線或配線溝中形成 Ta 或 TaN 等之擴散障壁層後，對銅進行濺鍍成膜。銅通常係將純度為 4N（不計氣體成分）左右的電解銅作為粗金屬，藉由濕式或乾式的高純度化製程而製造 5N~6N 的高純度銅，將其用作濺鍍靶。

【0003】 如上所述，作為半導體用配線，銅非常有效，但銅本身是非常具有活性的金屬且容易擴散，從而產生污染半導體 Si 基板或者通過其上之絕緣膜而污染 Si 基板或其周圍此問題。特別是隨著配線之微細化，僅是形成先前之 Ta 或 TaN 擴散障壁層並不充分，亦要求銅配線材其本身之改良。因此，迄今為止提出了下述具備自我擴散抑制功能之銅合金作為銅配線材，該銅合金係：於銅（Cu）中添加錳（Mn），Cu-Mn 合金中之 Mn 與絕緣膜之氧反應而以自我形成的方式形成障壁層。

【0004】 以下列舉 Cu-Mn 合金濺鍍靶之例。

於專利文獻 1 中記載了一種濺鍍靶，其係 Mn 為 0.1~20.0at.%，擴散係數比 Cu 本身之擴散係數小的不可避免之雜質元素的濃度為 0.05at.%以下，剩餘部分由 Cu 所構成之濺鍍靶。

於專利文獻 2 中記載了一種濺鍍靶，其係由含有 0.1~1.0 原子%之 B，進一步含有 0.1~2.0 原子%之 Mn 及/或 Ni 作為添加元素，剩餘部分為 Cu 及不可避免的雜質所構成之濺鍍靶。

【0005】 於專利文獻 3 中記載了一種濺鍍靶，其係由含有 0.1~1.0 原子%之 B、0.1~2.0 原子%之與 B 顯現為化合物之元素（包含 Mn）作為添加元素，剩餘部分為 Cu 及不可避免之雜質所構成的濺鍍靶。

於專利文獻 4 中記載了一種濺鍍靶，其係含有合計為 0.005~0.5 質量%之選自 V、Nb、Fe、Co、Ni、Zn、Mg 中之群組的 1 種以上之成分與選自 Sc、Al、Y、Cr 中之群組的 1 種以上之成分、含有 0.1~5ppm 之氧，剩餘部分由 Cu 及不可避免的雜質所構成之濺鍍靶。

【0006】 於專利文獻 5 中記載了一種濺鍍靶，其係含有超過 6 莫耳%且在 20 莫耳%以下之氧，進而含有合計為 0.2~5 莫耳%之 Mo、Mn、Ca、Zn、Ni、Ti、Al、Mg 及 Fe 中之 1 種或 2 種以上的元素，剩餘部分由 Cu 及不可避免之雜質所構成之濺鍍靶。

於專利文獻 6 中記載了一種燒結濺鍍靶材，其係由 Mn、B、Bi 或 Ge 之金屬粉與含有 X（包含 Cu）、Y 之合金粉或燒結金屬形成，含有 50%以上之平均粒徑為 0.1~300  $\mu\text{m}$  之晶粒，含氣量為 600ppm 以下之燒結濺鍍靶材。

【0007】 關於抑制顆粒產生，於專利文獻 7 中記載有一種下述濺鍍靶：含有 0.6~30 質量%之 Mn，金屬系雜質：40ppm 以下，氧：10ppm 以下，氮：5ppm 以下，氫：5ppm 以下，碳：10ppm 以下，剩餘部分為 Cu。

【0008】 另外，本案申請人所提出之半導體元件之配線材，記載有一種濺鍍靶，其係用於形成含有 0.05~5wt%之 Mn 且選自 Sb、Zr、Ti、Cr、

Ag、Au、Cd、In、As 之 1 種或 2 種以上之元素的總量為 10wtppm 以下，剩餘部分為 Cu 的半導體用銅合金配線之濺鍍靶（參照專利文獻 8）。

又，本案申請人於以前揭示了由 Cu-Mn 合金構成之半導體用銅合金配線材料（參照專利文獻 9），特別是提出了一種濺鍍靶，其含有 0.05~20wt% 之 Mn，且 Be、B、Mg、Al、Si、Ca、Ba、La、Ce 之合計為 500wtppm 以下，剩餘部分為 Cu 及不可避免之雜質。

【0009】 於上述之半導體用銅合金配線等中所使用之銅錳合金濺鍍靶，主要藉由添加元素來達成薄膜之性能提升。

● 一般，於靶之製作時，將經融熔鑄造之銅錳合金鑄錠進行加工，從而加工成特定尺寸之靶形狀後，切削表面而進行製作。於此情形時，所謂靶材料之切削性是重要的。其係因為，雖將靶切削，並進而將其研磨而形成為最後之表面型態，但若切削不足，則於表面殘留切削的痕跡，無法獲得靶表面之平滑性。

若靶表面之平滑性被改善，則可抑制濺鍍時顆粒之產生，從而可形成均勻性（Uniformity）優異之薄膜。然而，於先前技術中，並未有於此觀點來開發靶材料之詳細經過。

● 【0010】

專利文獻 1：日本專利第 4065959 號公報

專利文獻 2：日本特開 2009-97085 號公報

專利文獻 3：日本特開 2010-248619 號公報

專利文獻 4：日本特開 2002-294437 號公報

專利文獻 5：日本特開 2008-311283 號公報

專利文獻 6：日本特開 2009-74127 號公報

專利文獻 7：日本特開 2007-51351 號公報

專利文獻 8：日本特開 2006-73863 號公報

專利文獻 9：國際公開第 2008/041535 號

### 【發明內容】

【0011】 本發明係藉由在銅中添加適當量之 Mn 元素且於不會造成損害之範圍內使其含有添加元素，來改善靶材料之切削性。雖然於靶之製作時，將經熔解鑄造之銅錳合金鑄錠進行加工，從而加工成特定尺寸之靶形狀後，切削表面而進行製作，但本發明之課題在於：藉由改善靶材料之切削性，而使靶之加工性變得良好、改善靶表面之平滑性，並抑制濺鍍時顆粒之產生，且形成均勻性（Uniformity）優異之薄膜。

藉此，可使發展微細化、高積體化之半導體產品的良率或可靠性提高。本發明之課題在於提供下述高純度銅錳合金濺鍍靶，其係具有高純度銅錳合金固有的特性，即自我擴散抑制功能、可有效地防止因活性 Cu 之擴散所造成之配線周圍之污染，並有用於形成耐電遷移（EM）性、耐蝕性等優異之半導體用銅合金配線。

【0012】 為了解決上述課題，本發明提供以下發明：

1) 一種高純度銅錳合金濺鍍靶，其含有 0.05~20wt%之 Mn，不計添加元素，剩餘部分為 Cu 及不可避免之雜質，其特徵在於：該靶含有 P：0.001~0.06wtppm 及 S：0.005~5wtppm，且進一步含有 Ca 與 Si，P、S、Ca、Si 之合計量為 0.01~20wtppm。

2) 一種高純度銅錳合金濺鍍靶，其含有 0.05~20wt%之 Mn，不計添加元素，剩餘部分為 Cu 及不可避免之雜質，其特徵在於：該靶含有 P：0.001~0.06wtppm 及 S：0.005~5wtppm，且進一步含有 Ca 與 Si，P、S、Ca、Si 之合計量為 0.1~15wtppm。

3) 一種高純度銅錳合金濺鍍靶，其含有 0.05~20wt%之 Mn，不計添加元素，剩餘部分為 Cu 及不可避免之雜質，其特徵在於：該靶含有 P：0.001~0.06wtppm 及 S：0.005~5wtppm，且進一步含有 Ca 與 Si，P、S、Ca、Si

之合計量為 1~10wtppm。

【0013】 本發明之高純度銅錳合金濺鍍靶藉由在銅中添加適量之 Mn 元素且於不會造成損害之範圍內使其含有添加元素，來改善靶材料之切削性。於靶之製作時，將經熔解鑄造之銅錳合金鑄錠進行加工，從而加工成特定尺寸之靶形狀後，切削表面而進行製作，藉由改善靶材料之切削性，可具有下述優異效果：使靶之加工性變得良好、改善靶表面之平滑性，並抑制濺鍍時顆粒之產生。

【0014】 藉此，可使發展微細化、高積體化之半導體產品的良率或可靠性提高。有用於形成具有高純度銅錳合金固有的特性，即自我擴散抑制功能、可有效地防止因活性 Cu 之擴散所造成之配線周圍之污染，且耐電遷移 (EM) 性、耐蝕性等優異之半導體用銅合金配線。

#### 【圖式簡單說明】

無

#### 【實施方式】

【0015】 於本發明中，理想的是將 Cu 合金中所含有之 Mn 設為 0.05wt% 以上、20wt% 以下。若 Mn 未達 0.05wt%，則自我擴散抑制功能變小，若 Mn 超過 20wt%，則電阻增大，作為半導體用銅合金配線之功能降低，因此欠佳。更佳的是含有 0.4~10wt% 之 Mn 的銅合金。

【0016】 進一步，於本發明中，含有合計量為 0.01~20wtppm 之 Ca、P、Si、S 作為添加元素。較佳為將作為添加元素之 Ca、P、Si、S 的合計量設為 0.1~15wtppm，再更佳為，將作為添加元素之 Ca、P、Si、S 的合計量設為 1~10wtppm 為較佳。又，關於 P 與 S，較佳為於 P：0.001~0.06wtppm 及 S：0.005~5wtppm 之範圍內含有 P 與 S。

於本發明中，Mn 組成及添加元素之成份係使用 ICP-AES 來進行測量。

【0017】 該等之添加元素改善靶材料即高純度銅錳合金之切削性。若

合計量未達 0.01wtppm，則無法觀察到切削性之改善，又，若超過 20wtppm，則於與碳、氧等製成化合物，對靶進行濺鍍時，顆粒之產生變多，因而較理想為處於上述之範圍。若為此範圍內，則顆粒之產生數少。

【0018】 若添加上述範圍，則不僅是切削性，一般之加工性亦提高，故靶之製作變得容易，亦具有使生產性提高之效果。又，若靶表面之平滑性經改善，則可抑制濺鍍時之顆粒的產生。如上所述，於 Ca、P、Si、S 之添加量脫離上述範圍（過多）之情形時，會成為顆粒產生的原因。又，由於膜之結晶粒徑變小，晶界增加，故有電阻變大，電傳導性變差之傾向。

【0019】 又，於本發明中，高純度銅錳合金濺鍍靶之製造係於碳坩堝（坩堝）內放入純度為 6N 以上之高純度銅與純度為 5N 以上之添加元素錳而進行熔解。或者亦可預先於碳坩堝（坩堝）內使純度為 6N 以上之高純度銅熔解，以成為目標成分組成的方式於其中添加具有 5N 以上之純度的錳。

於在高純度錳原料中含有 C、P、Si、S 之情形時，亦可於純化之階段以合計成為 0.01~20wtppm 的方式進行調整。於本案發明中所述之高純度銅錳合金係以下述高純度銅錳合金為對象：以上述方法製造之不計添加元素至少為 4N5 以上之高純度銅錳合金。

【0020】 對以上述方法而得的合金進行鑄造，可獲得本發明之含有 Mn 為 0.05~20wt% 與添加元素之高純度銅錳合金鑄錠。

又，於此銅錳合金中，可視需要添加總計 500wtppm 以下之選自 Sb、Zr、Ti、Cr、Ag、Au、Cd、In、As、Be、B、Mg、Al、Si、Ca、Ba、La、Ce 中之一種元素以上。此等之第 2 添加元素由於具有使粒徑變得細微之效果，故於有控制結晶粒徑之需要的情形時，可適當添加該等。

【0021】 之後，以特定之鍛造比對該銅錳合金鑄錠進行熱鍛造，之後，以特定之軋縮率進行壓延而獲得壓延板。進一步，以特定之溫度及時間對其進行熱處理。之後，進行研削及研磨等之表面加工，將其接合於支

持板並進一步進行精加工，製造由上述高純度銅錳合金所製作而成之濺鍍靶組裝體。

[實施例]

【0022】 其次，基於實施例而對本發明進行說明。以下所示之實施例是用以使理解變容易者，並不由該些實施例而限制本發明。亦即，基於本發明之技術思想的變形及其他實施例當然包含於本發明中。

【0023】 (實施例 1)

於實施例 1 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度為 5N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 0.05wt%、將添加元素調整成合計 0.05wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成為  $\phi 180 \times 60t$  後，以鍛造比 4.8 進行鍛造而使其成為  $\phi 200$  之後，以軋縮率 60% 進行壓延而使其成為  $\phi 440 \times 10t$ 。

【0024】 接著，於 350°C 進行 1 小時之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度為 7mm 之靶。於該靶之製作時，使用具備研削用研磨粒之旋轉體來實施切削（研削）及研磨。關於切削之評價，根據 A：工具耗損、B：切削抗力、C：表面粗糙度、D 切削屑形狀、顏色，來進行總合地判斷並評價。此切削性之上述評價項目，係由實際上製作靶時的觀點來進行評價者。

於切削性中，◎係設為上述 A~D 之評價項目皆為良好者，○係設為上述 A~D 之評價項目的三項目為良好者，×為兩項目以上為不良者。將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結果及切削性的評價示於表 1。

【0025】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將實施例

1 之靶進行濺鍍而成膜，評價顆粒的產生。將其結果示於表 1。

顆粒之評價係利用 KLA-Tencor 公司製造之 Surfscan 來對成膜表面之顆粒數進行計測而得者，計數  $0.08\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數（個／晶圓）與  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數（個／晶圓）。

【0026】 如表 1 所示，於製造實施例 1 之靶之情形時的切削性為良好，又，使用實施例 1 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以  $0.08\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成為 11.3 個／晶圓，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成為 3.8 個／晶圓，成為顆粒產生數較少之結果。

【027】 [表 1]

	Mn(wt%)	添加元素量(wtppm)					合計	切削性	顆粒數	
		Ca	P	S	Si	合計			0.2 $\mu$ m 以上(個/晶圓)	0.08 $\mu$ m 以上(個/晶圓)
實施例 1	0.05	0.03	0.01	0.005	0.005	0.005	0.05	○	3.8	11.3
實施例 2	0.05	0.63	0.05	0.5	1.3	2.48	2.48	◎	4.2	12.8
實施例 3	0.05	10	0.03	0.05	5	15.08	15.08	◎	6.2	23.9
實施例 4	5	0.02	0.01	0.005	0.005	0.04	0.04	○	3.3	10.4
實施例 5	5	0.63	0.05	0.5	1.3	2.48	2.48	◎	4.6	13.6
實施例 6	5	12	0.04	0.06	3	15.1	15.1	◎	5.7	23.4
實施例 7	20	0.03	0.01	0.02	0.02	0.08	0.08	○	3.5	11.2
實施例 8	20	0.63	0.05	0.5	1.3	2.48	2.48	◎	4.3	11.9
實施例 9	20	13	0.06	0.05	5	18.11	18.11	◎	6.6	19.7
實施例 10	0.05	0.003	0.001	0.005	0.001	0.01	0.01	○	3.2	10.9
實施例 11	0.05	8	0.05	5	6	19.05	19.05	◎	5.9	22.9
實施例 12	5	0.001	0.001	0.005	0.003	0.01	0.01	○	3.1	11.3
實施例 13	5	7	0.05	5	7	19.05	19.05	◎	6.2	25.3
實施例 14	20	0.002	0.001	0.005	0.002	0.01	0.01	○	3.5	13.2
實施例 15	20	7	0.05	5	7	19.05	19.05	◎	7.9	22.1
比較例 1	0.05	0.002	0.001	0.001	0.001	0.005	0.005	×	3.1	9.5
比較例 2	0.05	25	1	0.5	2	28.5	28.5	×	35.3	89.3
比較例 3	0.05	3	1.1	0.8	21	25.9	25.9	×	23.2	98.7
比較例 4	5	0.003	0.001	0.001	0.002	0.007	0.007	×	3.4	9.8
比較例 5	5	24	0.9	0.5	2.3	27.7	27.7	×	26.9	87.3
比較例 6	5	2.9	1.5	0.7	27	32.1	32.1	×	32.1	88.3
比較例 7	20	0.002	0.001	0.002	0.001	0.006	0.006	×	3.7	10.3
比較例 8	20	26	1.3	0.8	2.5	30.6	30.6	×	35.6	99.1
比較例 9	20	3.2	1.2	0.4	20	24.8	24.8	×	43.6	102.3

**【0028】** (比較例 1)

於比較例 1 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度為 6N 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 0.05wt%。

不投入添加元素而進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成為  $\phi 180 \times 60t$  後，以鍛造比 2.3 進行鍛造而使其成為  $\phi 200$  之後，以軋縮率 50% 進行壓延而使其成為  $\phi 440 \times 10t$ 。

**【0029】** 接著，於 300°C 進行 15 分鐘之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度為 7mm 之靶。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

**【0030】** 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將比較例 1 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

**【0031】** 如表 1 所示，於製造比較例 1 之靶之情形時的切削性為不良，又，使用比較例 1 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以 0.08  $\mu m$  以上之顆粒數計成為 9.5 個/晶圓，以 0.2  $\mu m$  以上之顆粒數計成為 3.1 個/晶圓，成為顆粒產生數較少之結果。切削性不良之原因係認為因為 Ca、P、S、Si 之合計量不足。

**【0032】** (實施例 2)

於實施例 2 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度為 5N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 0.05wt%、將添加元素調整成合計 2.48wtppm。

**【0033】** 投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將

該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成爲 $\phi 180 \times 60t$ 後，以鍛造比 4.8 進行鍛造而使其成爲 $\phi 200$ 之後，以軋縮率 60% 進行壓延而使其成爲 $\phi 440 \times 10t$ 。

【0034】 接著，於 350°C 進行 1 小時之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度爲 7mm 之靶。

於該靶之製作時，使用具備研削用研磨粒之旋轉體來實施切削（研削）及研磨。

● 將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0035】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將實施例 2 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0036】 如表 1 所示，於製造實施例 2 之靶之情形時的切削性極爲良好，又，使用實施例 2 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生爲以 0.08  $\mu m$  以上之顆粒數計成爲 12.8 個/晶圓，以 0.2  $\mu m$  以上之顆粒數計成爲 4.2 個/晶圓，成爲顆粒產生數較少之結果。

● 【0037】 （比較例 2）

於比較例 2 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度爲 4N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度爲 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整爲 0.05wt%、將添加元素調整成合計 28.5wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成爲 $\phi 180 \times 60t$ 後，以鍛造比 2.3 進行鍛造而使其成爲 $\phi 200$ 之後，以軋縮率 50% 進行壓延而使其成爲 $\phi 440 \times 10t$ 。

【0038】 接著，於 300°C 進行 15 分鐘之熱處理後，對靶整體進行驟

冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度為 7mm 之靶。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0039】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將比較例 2 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0040】 如表 1 所示，於製造比較例 2 之靶之情形時的切削性為不良，又，使用比較例 2 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以  $0.08\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 89.3 個/晶圓，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 35.3 個/晶圓，顆粒產生數較多，為不良。可知，於 Ca、P、S、Si 之合計量過多之情形時，會成爲切削不良、顆粒產生數增加之原因。

【0041】 (實施例 3)

於實施例 3 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度為 5N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 0.05wt%、將添加元素調整成合計 15.08wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成爲  $\phi 180 \times 60\text{t}$  後，以鍛造比 4.8 進行鍛造而使其成爲  $\phi 200$  之後，以軋縮率 60% 進行壓延而使其成爲  $\phi 440 \times 10\text{t}$ 。

【0042】 接著，於  $350^\circ\text{C}$  進行 1 小時之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度為 7mm 之靶。

於該靶之製作時，使用具備研削用研磨粒之旋轉體來實施切削（研削）及研磨。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結

果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0043】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將實施例 3 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0044】 如表 1 所示，於製造實施例 3 之靶之情形時的切削性極為良好，又，使用實施例 3 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以  $0.08\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 23.9 個／晶圓，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 6.2 個／晶圓，成爲顆粒產生數較少之結果。

【0045】 (比較例 3)

於比較例 3 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度爲 4N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度爲 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整爲 0.05wt%、將添加元素調整成合計 25.9wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成爲  $\phi 180 \times 60\text{t}$  後，以鍛造比 2.3 進行鍛造而使其成爲  $\phi 200$  之後，以軋縮率 50% 進行壓延而使其成爲  $\phi 440 \times 10\text{t}$ 。

【0046】 接著，於  $300^\circ\text{C}$  進行 15 分鐘之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度爲 7mm 之靶。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0047】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將比較例 3 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0048】 如表 1 所示，於製造比較例 3 之靶之情形時的切削性爲不良，又，使用比較例 3 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以  $0.08\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 98.7 個／晶圓，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 23.2 個／晶

圓，顆粒產生數較多，為不良。可知，於 Ca、P、S、Si 之合計量過多之情形時，會成為切削不良、顆粒產生數增加之原因。

**【0049】** (實施例 4)

於實施例 4 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度為 5N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 5wt%、將添加元素調整成合計 0.04wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成為  $\phi$  180×60t 後，以鍛造比 4.8 進行鍛造而使其成為  $\phi$  200 之後，以軋縮率 60% 進行壓延而使其成為  $\phi$  440×10t。

**【0050】** 接著，於 350℃ 進行 1 小時之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度為 7mm 之靶。

於該靶之製作時，使用具備研削用研磨粒之旋轉體來實施切削（研削）及研磨。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

**【0051】** 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將實施例 4 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

**【0052】** 如表 1 所示，於製造實施例 4 之靶之情形時的切削性為良好，又，使用實施例 4 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以 0.08  $\mu$ m 以上之顆粒數計成為 10.4 個／晶圓，以 0.2  $\mu$ m 以上之顆粒數計成為 3.3 個／晶圓，成為顆粒產生數較少之結果。

**【0053】** (比較例 4)

於比較例 4 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度為 4N5 之高純度銅（Cu）

於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳 (Mn) 並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 5wt%。

不投入添加元素而進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成為  $\phi 180 \times 60t$  後，以鍛造比 2.3 進行鍛造而使其成為  $\phi 200$  之後，以軋縮率 50% 進行壓延而使其成為  $\phi 440 \times 10t$ 。

【0054】 接著，於 300°C 進行 15 分鐘之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度為 7mm 之靶。

將對該靶之 Mn 的含量、雜質元素量進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。Ca、P、S、Si 之合計量為 0.007wtppm。

【0055】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將比較例 4 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0056】 如表 1 所示，於製造比較例 4 之靶之情形時的切削性為不良，又，使用比較例 4 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以 0.08  $\mu m$  以上之顆粒數計成為 9.8 個/晶圓，以 0.2  $\mu m$  以上之顆粒數計成為 3.4 個/晶圓，顆粒產生數較少。切削性不良之原因係認為因為 Ca、P、S、Si 之合計量不足。

【0057】 (實施例 5)

於實施例 5 中，使用碳坩堝 (坩堝) 將純度為 5N5 之高純度銅 (Cu) 於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳 (Mn) 並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 5wt%、將添加元素調整成合計 2.48wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成為  $\phi 180 \times 60t$  後，以鍛造比 4.8 進行鍛造而使其

成爲 $\phi 200$ 。之後，以軋縮率 60%進行壓延而使其成爲 $\phi 440 \times 10t$ 。

【0058】 接著，於 350°C 進行 1 小時之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度爲 7mm 之靶。

於該靶之製作時，使用具備研削用研磨粒之旋轉體來實施切削（研削）及研磨。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0059】 接著，作爲藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將實施例 5 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0060】 如表 1 所示，於製造實施例 5 之靶之情形時的切削性極爲良好，又，使用實施例 5 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生爲以 0.08  $\mu m$  以上之顆粒數計成爲 13.6 個/晶圓，以 0.2  $\mu m$  以上之顆粒數計成爲 4.6 個/晶圓，成爲顆粒產生數較少之結果。

【0061】 （比較例 5）

於比較例 5 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度爲 5N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度爲 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整爲 5wt%、將添加元素調整成合計 27.7wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成爲 $\phi 180 \times 60t$  後，以鍛造比 2.3 進行鍛造而使其成爲 $\phi 200$  之後，以軋縮率 50%進行壓延而使其成爲 $\phi 440 \times 10t$ 。

【0062】 接著，於 300°C 進行 15 分鐘之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度爲 7mm 之靶。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0063】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將比較例 5 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0064】 如表 1 所示，於製造比較例 5 之靶之情形時的切削性為不良，又，使用比較例 5 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以  $0.08\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成為 87.3 個/晶圓，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成為 26.9 個/晶圓，顆粒產生數變多。可知，於 Ca、P、S、Si 之合計量過多之情形時，會成為切削不良、顆粒產生數增加之原因。

【0065】 (實施例 6)

於實施例 6 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度為 5N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 5wt%、將添加元素調整成合計 15.1wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成為  $\phi 180 \times 60\text{t}$  後，以鍛造比 4.8 進行鍛造而使其成為  $\phi 200$  之後，以軋縮率 60% 進行壓延而使其成為  $\phi 440 \times 10\text{t}$ 。

【0066】 接著，於  $350^\circ\text{C}$  進行 1 小時之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度為 7mm 之靶。

於該靶之製作時，使用具備研削用研磨粒之旋轉體來實施切削（研削）及研磨。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0067】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將實施

例 6 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0068】 如表 1 所示，於製造實施例 6 之靶之情形時的切削性極為良好，又，使用實施例 6 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以  $0.08\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 23.4 個／晶圓，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 5.7 個／晶圓，成爲顆粒產生數較少之結果。

【0069】 (比較例 6)

於比較例 6 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度爲 4N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度爲 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整爲 5wt%、將添加元素調整成合計 32.1wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成爲  $\phi 180 \times 60\text{t}$  後，以鍛造比 2.3 進行鍛造而使其成爲  $\phi 200$  之後，以軋縮率 50% 進行壓延而使其成爲  $\phi 440 \times 10\text{t}$ 。

【0070】 接著，於  $300^\circ\text{C}$  進行 15 分鐘之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度爲 7mm 之靶。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0071】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將比較例 6 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0072】 如表 1 所示，於製造比較例 6 之靶之情形時的切削性爲不良，又，使用比較例 6 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以  $0.08\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 88.3 個／晶圓，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 32.1 個／晶圓，顆粒產生數變多。可知，於 Ca、P、S、Si 之合計量過多之情形時，會成爲切削不良、顆粒產生數增加之原因。

**【0073】** (實施例 7)

於實施例 7 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度為 5N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 20wt%、將添加元素調整成合計 0.08wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成為  $\phi$  180x60t 後，以鍛造比 4.8 進行鍛造而使其成為  $\phi$  200 之後，以軋縮率 60% 進行壓延而使其成為  $\phi$  440x10t。

● **【0074】** 接著，於 350°C 進行 1 小時之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度為 7mm 之靶。

於該靶之製作時，使用具備研削用研磨粒之旋轉體來實施切削（研削）及研磨。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

● **【0075】** 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將實施例 7 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

**【0076】** 如表 1 所示，於製造實施例 7 之靶之情形時的切削性為良好，又，使用實施例 7 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以 0.08  $\mu$ m 以上之顆粒數計成為 11.2 個/晶圓，以 0.2  $\mu$ m 以上之顆粒數計成為 3.5 個/晶圓，成為顆粒產生數較少之結果。

**【0077】** (比較例 7)

於比較例 7 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度為 4N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 20wt%。

不投入添加元素而進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成爲 $\phi 180 \times 60t$ 後，以鍛造比 2.3 進行鍛造而使其成爲 $\phi 200$ 之後，以軋縮率 50%進行壓延而使其成爲 $\phi 440 \times 10t$ 。

【0078】 接著，於 300°C 進行 15 分鐘之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度爲 7mm 之靶。

將對該靶之 Mn 的含量、雜質元素量進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。Ca、P、S、Si 之合計量爲 0.006wtppm。

【0079】 接著，作爲藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將比較例 7 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0080】 如表 1 所示，於製造比較例 7 之靶之情形時的切削性爲不良，又，使用比較例 7 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生爲以 0.08  $\mu m$  以上之顆粒數計成爲 10.3 個/晶圓，以 0.2  $\mu m$  以上之顆粒數計成爲 3.7 個/晶圓，顆粒產生數變少。切削性不良之原因係認爲因爲 Ca、P、S、Si 之合計量不足。

#### 【0081】 (實施例 8)

於實施例 8 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度爲 5N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度爲 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整爲 20wt%、將添加元素調整成合計 2.48wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成爲 $\phi 180 \times 60t$ 後，以鍛造比 4.8 進行鍛造而使其成爲 $\phi 200$ 之後，以軋縮率 60%進行壓延而使其成爲 $\phi 440 \times 10t$ 。

【0082】 接著，於 350°C 進行 1 小時之熱處理後，對靶整體進行驟

冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度為 7mm 之靶。

於該靶之製作時，使用具備研削用研磨粒之旋轉體來實施切削（研削）及研磨。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0083】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將實施例 8 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

● 【0084】 如表 1 所示，於製造實施例 7 之靶之情形時的切削性為良好，又，使用實施例 8 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以  $0.08\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 11.9 個／晶圓，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 4.3 個／晶圓，成爲顆粒產生數較少之結果。

【0085】 （比較例 8）

於比較例 8 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度為 4N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 20wt%、將添加元素調整成合計 30.6wtppm。

● 投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成爲  $\phi 180 \times 60\text{t}$  後，以鍛造比 2.3 進行鍛造而使其成爲  $\phi 200$ 。之後，以軋縮率 50% 進行壓延而使其成爲  $\phi 440 \times 10\text{t}$ 。

【0086】 接著，於  $300^\circ\text{C}$  進行 15 分鐘之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度為 7mm 之靶。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0087】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將比較例 8 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0088】 如表 1 所示，於製造比較例 8 之靶之情形時的切削性為不良，又，使用比較例 8 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以  $0.08\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成為 99.1 個／晶圓，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成為 35.6 個／晶圓，顆粒產生數顯著變多。可知，於 Ca、P、S、Si 之合計量過多之情形時，會成為切削不良、顆粒產生數增加之原因。

【0089】 (實施例 9)

於實施例 9 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度為 5N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 20wt%、將添加元素調整成合計 18.11wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成為  $\phi 180 \times 60\text{t}$  後，以鍛造比 4.8 進行鍛造而使其成為  $\phi 200$ 。之後，以軋縮率 60% 進行壓延而使其成為  $\phi 440 \times 10\text{t}$ 。

【0090】 接著，於  $350^\circ\text{C}$  進行 1 小時之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度為 7mm 之靶。

於該靶之製作時，使用具備研削用研磨粒之旋轉體來實施切削（研削）及研磨。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0091】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將實施例 9 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0092】 如表 1 所示，於製造實施例 9 之靶之情形時的切削性為良

好，又，使用實施例 9 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以  $0.08\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 19.7 個／晶圓，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 6.6 個／晶圓，成爲顆粒產生數較少之結果。

【0093】 (比較例 9)

於比較例 9 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度爲 4N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度爲 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整爲 20wt%、將添加元素調整成合計 24.8wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成爲  $\phi 180\times 60\text{t}$  後，以鍛造比 2.3 進行鍛造而使其成爲  $\phi 200$  之後，以軋縮率 50% 進行壓延而使其成爲  $\phi 440\times 10\text{t}$ 。

【0094】 接著，於  $300^\circ\text{C}$  進行 15 分鐘之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度爲 7mm 之靶。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0095】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將比較例 9 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0096】 如表 1 所示，於製造比較例 9 之靶之情形時的切削性爲不良，又，使用比較例 9 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以  $0.08\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 102.3 個／晶圓，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 43.6 個／晶圓，顆粒產生數顯著變多。可知，於 Ca、P、S、Si 之合計量過多之情形時，會成爲切削不良、顆粒產生數增加之原因。

【0097】 (實施例 10)

於實施例 10 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度爲 5N5 之高純度銅（Cu）

於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳 (Mn) 並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 0.05wt%、將添加元素調整成合計 0.01wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成為  $\phi$  180×60t 後，以鍛造比 4.8 進行鍛造而使其成為  $\phi$  200 之後，以軋縮率 60% 進行壓延而使其成為  $\phi$  440×10t。

【0098】 接著，於 350℃ 進行 1 小時之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度為 7mm 之靶。

於該靶之製作時，使用具備研削用研磨粒之旋轉體來實施切削（研削）及研磨。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0099】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將實施例 10 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0100】 如表 1 所示，於製造實施例 10 之靶之情形時的切削性為良好，又，使用實施例 10 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以 0.08  $\mu$ m 以上之顆粒數計成為 3.2 個/晶圓，以 0.2  $\mu$ m 以上之顆粒數計成為 10.9 個/晶圓，成為顆粒產生數較少之結果。

【0101】 （實施例 11）

於實施例 11 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度為 5N5 之高純度銅 (Cu) 於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳 (Mn) 並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 0.05wt%、將添加元素調整成合計 19.05wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所

製造之鑄錠之表面層而使其成爲 $\phi 180 \times 60t$ 後，以鍛造比 4.8 進行鍛造而使其成爲 $\phi 200$ 。之後，以軋縮率 60%進行壓延而使其成爲 $\phi 440 \times 10t$ 。

【0102】 接著，於 350°C 進行 1 小時之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度爲 7mm 之靶。

於該靶之製作時，使用具備研削用研磨粒之旋轉體來實施切削（研削）及研磨。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0103】 接著，作爲藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將實施例 11 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0104】 如表 1 所示，於製造實施例 11 之靶之情形時的切削性爲良好，又，使用實施例 11 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生爲以 0.08  $\mu m$  以上之顆粒數計成爲 5.9 個／晶圓，以 0.2  $\mu m$  以上之顆粒數計成爲 22.9 個／晶圓，成爲顆粒產生數較少之結果。

【0105】 （實施例 12）

於實施例 12 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度爲 5N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度爲 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之溶液中。將 Mn 量調整爲 5wt%、將添加元素調整成合計 0.01wtppm。投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成爲 $\phi 180 \times 60t$ 後，以鍛造比 4.8 進行鍛造而使其成爲 $\phi 200$ 之後，以軋縮率 60%進行壓延而使其成爲 $\phi 440 \times 10t$ 。

【0106】 接著，於 350°C 進行 1 小時之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度爲 7mm 之

靶。

於該靶之製作時，使用具備研削用研磨粒之旋轉體來實施切削（研削）及研磨。將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0107】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將實施例 12 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0108】 如表 1 所示，於製造實施例 12 之靶之情形時的切削性為良好，又，使用實施例 12 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以  $0.08\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成為 3.1 個／晶圓，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成為 11.3 個／晶圓，成為顆粒產生數較少之結果。

【0109】 （實施例 13）

於實施例 13 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度為 5N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 5wt%、將添加元素調整成合計 19.05wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成為  $\phi 180 \times 60\text{t}$  後，以鍛造比 4.8 進行鍛造而使其成為  $\phi 200$  之後，以軋縮率 60% 進行壓延而使其成為  $\phi 440 \times 10\text{t}$ 。

【0110】 接著，於  $350^\circ\text{C}$  進行 1 小時之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度為 7mm 之靶。

於該靶之製作時，使用具備研削用研磨粒之旋轉體來實施切削（研削）及研磨。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0111】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將實施例 13 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0112】 如表 1 所示，於製造實施例 13 之靶之情形時的切削性為良好，又，使用實施例 13 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以  $0.08\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成為 6.2 個/晶圓，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成為 25.3 個/晶圓，成為顆粒產生數較少之結果。

【0113】 (實施例 14)

於實施例 14 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度為 5N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度為 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整為 20wt%、將添加元素調整成合計 0.01wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成為  $\phi 180 \times 60\text{t}$  後，以鍛造比 4.8 進行鍛造而使其成為  $\phi 200$  之後，以軋縮率 60% 進行壓延而使其成為  $\phi 440 \times 10\text{t}$ 。

【0114】 接著，於  $350^\circ\text{C}$  進行 1 小時之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度為 7mm 之靶。

於該靶之製作時，使用具備研削用研磨粒之旋轉體來實施切削（研削）及研磨。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

【0115】 接著，作為藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將實施例 14 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

【0116】 如表 1 所示，於製造實施例 14 之靶之情形時的切削性為良好，又，使用實施例 14 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生為以  $0.08\ \mu\text{m}$  以上

之顆粒數計成爲 3.5 個／晶圓，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 13.2 個／晶圓，成爲顆粒產生數較少之結果。

**【0117】** (實施例 15)

於實施例 15 中，使用碳坩堝（坩堝）將純度爲 5N5 之高純度銅（Cu）於高真空環境中熔解。又，調整純度爲 5N 之高純度錳（Mn）並投入至銅之熔液中。將 Mn 量調整爲 20wt%、將添加元素調整成合計 19.05wtppm。

投入上述 Mn 與添加元素 Ca、P、S、Si 並進行熔解後，將該銅錳合金之熔液於高真空環境中澆鑄至水冷卻銅鑄模中而獲得鑄錠。接著，除去所製造之鑄錠之表面層而使其成爲  $\phi 180\times 60\text{t}$  後，以鍛造比 4.8 進行鍛造而使其成爲  $\phi 200$  之後，以軋縮率 60% 進行壓延而使其成爲  $\phi 440\times 10\text{t}$ 。

**【0118】** 接著，於  $350^\circ\text{C}$  進行 1 小時之熱處理後，對靶整體進行驟冷而製成靶素材。藉由機械加工而將其加工成直徑 430mm、厚度爲 7mm 之靶。

於該靶之製作時，使用具備研削用研磨粒之旋轉體來實施切削（研削）及研磨。

將對該靶之 Mn 的含量、添加元素量（雜質元素量）進行測定而得之結果及與實施例 1 相同之切削性的評價同樣地示於表 1。

**【0119】** 接著，作爲藉由濺鍍而形成之薄膜的膜品質評價，將實施例 15 之靶進行濺鍍而成膜，與實施例 1 同樣地進行顆粒之評價。

**【0120】** 如表 1 所示，於製造實施例 15 之靶之情形時的切削性爲良好，又，使用實施例 15 之靶而形成之薄膜，顆粒之產生爲以  $0.08\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 7.9 個／晶圓，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之顆粒數計成爲 22.1 個／晶圓，成爲顆粒產生數較少之結果。

### 產業上之可利用性

**【0121】** 本發明之高純度銅錳合金濺鍍靶藉由在銅中添加適量之

Mn 元素且於不會造成損害之範圍內使其含有添加元素，來改善靶材料之切削性。於靶之製作時，將經熔解鑄造之銅錳合金鑄錠進行加工，從而加工成特定尺寸之靶形狀後，切削表面而進行製作，藉由改善靶材料之切削性，可具有下述優異效果：使靶之加工性變得良好、改善靶表面之平滑性，並抑制濺鍍時顆粒之產生。

藉此，可使發展微細化、高積體化之半導體產品的良率或可靠性提高。有用於形成具有高純度銅錳合金固有的特性，即自我擴散抑制功能、可有效地防止因活性 Cu 之擴散所造成之配線周圍之污染，且耐電遷移（EM）性、耐蝕性等優異之半導體用銅合金配線。

**【符號說明】**

無

## 申請專利範圍

1. 一種高純度銅錳合金濺鍍靶，其含有 0.05~20wt%之 Mn，不計添加元素，剩餘部分為 Cu 及不可避免之雜質，其特徵在於：該靶含有 P：0.001~0.06wtppm 及 S：0.005~5wtppm，且進一步含有 Ca 與 Si，P、S、Ca、Si 之合計量為 0.01~20wtppm。

2. 一種高純度銅錳合金濺鍍靶，其含有 0.05~20wt%之 Mn，不計添加元素，剩餘部分為 Cu 及不可避免之雜質，其特徵在於：該靶含有 P：0.001~0.06wtppm 及 S：0.005~5wtppm，且進一步含有 Ca 與 Si，P、S、Ca、Si 之合計量為 0.1~15wtppm。

3. 一種高純度銅錳合金濺鍍靶，其含有 0.05~20wt%之 Mn，不計添加元素，剩餘部分為 Cu 及不可避免之雜質，其特徵在於：該靶含有 P：0.001~0.06wtppm 及 S：0.005~5wtppm，且進一步含有 Ca 與 Si，P、S、Ca、Si 之合計量為 1~10wtppm。